

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157679

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl. C08L 33/04
C08K 3/26
C08K 5/09
C08K 5/378
C08K 5/39
C08K 5/57

(21)Application number : 06-330393

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 07.12.1994

(72)Inventor : KOBAYASHI NOBUTOSHI
SAKAI MASATO
UMEDA ITSUKI
MORI YOJI

(54) ACRYLIC RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an acrylic rubber composition which shows excellent balance between storage stability and crosslinking velocity with reduced erosion and staining of the molds by formulating a specific crosslinking agent, a crosslinking accelerator, a metal erosion. staining inhibitor and a crosslinking retarder.

CONSTITUTION: This acrylic rubber composition comprises (A) a halogen- containing acrylic rubber such as ethyl acrylate-chloromethyl methacrylate copolymer rubber, (B) a triazine thiol crosslinking agent such as 1,3,5-triazine trithiol, (C) a dithiocarbamic acid derivative such as zinc dimethyl dithiocarbamate and/or a thiuram sulfide such as tetramethyl thiuram monosulfide as a crosslinking accelerator, (D) a hydrotalcite compound such as stichtite and/or an organotin compound such as di-n-butyltin dilaurate and (E) an aromatic carboxylic acid such as o-phthalic acid and/or its acid anhydride.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

~

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-157679

(43)公開日 平成8年(1996)6月18日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/04	L H U			
C 0 8 K 3/26				
5/09	L H W			
5/378	L H Y			
5/39				

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-330393

(22)出願日 平成6年(1994)12月7日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 小林 伸敏

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 坂井 正人

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 梅田 逸樹

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アクリルゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 特に貯蔵安定性と架橋速度とのバランスに優れ、かつ金属腐食、金属汚染のおそれが極めて低い架橋可能なハロゲン含有アクリルゴム組成物を提供する。

【構成】 アクリルゴム組成物は、(1)ハロゲン含有アクリルゴム、(2)トリアジンチオール化合物、

(3)ジチオカルバミン酸誘導体および/またはチウラムスルフィド化合物、(4)ハイドロタルサイト化合物および/または有機錫化合物、並びに(5)芳香族カルボン酸化合物および/またはその酸無水物を配合してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) ハロゲン含有アクリルゴム、
(2) トリアジンチオール化合物、(3) ジチオカルバ
ミン酸誘導体および/またはチウラムスルフィド化
合物、(4) ハイドロタルサイト化合物および/または有
機錫化合物、並びに(5) 芳香族カルボン酸化合物およ
び/またはその酸無水物を配合してなる架橋可能なアク
リルゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に貯蔵安定性と架橋
速度とのバランスに優れ、かつ金属腐食、金属汚染のお
それが極めて低い架橋可能なハロゲン含有アクリルゴム
組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリルゴムは、アルキルアクリレート
および/またはアルコキシアルキルアクリレートを主成
分とするエラストマー状(共)重合体で、耐油性、耐熱
性、耐候性、耐オゾン性、圧縮永久歪み性等が良好であ
り、アクリルゴムを含有するゴム組成物は、従来からパ
ッキング、ガスケット等を含むシール材や、各種成形品
として使用されている。このようなアクリルゴムは、ハ
ロゲン系、エポキシ系あるいはジエン系からなる架橋点
を有しており、各架橋点に応じた架橋剤、架橋促進剤等
を配合してゴム組成物に調製されている。特にハロゲン
含有アクリルゴムに対する架橋剤としては、脂肪酸金属
石鹸と硫黄または硫黄供与体とからなる系、トリアジン
誘導体とジチオカルバミン酸誘導体とからなる系等が知
られているが、これらのうち、脂肪酸金属石鹸系架橋剤
は、架橋速度が低く、架橋物の圧縮永久歪も劣っており、
またトリアジン誘導体系架橋剤も、貯蔵安定性、架橋
速度が不十分で、架橋時における金属腐食、金属汚染
も問題であり、従来の架橋剤には、なお解決されなけれ
ばならない問題がある。このような問題を解決するため、
脂肪酸金属石鹸系架橋剤について、有機カルボン酸
アルカリ金属塩、硫黄または硫黄供与体、および尿素
類、チオ尿素類、イミダゾリン類あるいはアミノ酸類か
らなる系(特公昭55-39181号公報参照)が提案
され、またトリアジン誘導体系架橋剤について、トリア
ジンチオール化合物のスルフェンアミド誘導体と硫黄ま
たは硫黄供与体とからなる系(特開昭51-58451
号公報参照)、トリチオシアヌール酸と有機カルボン酸
アルカリ金属塩とからなる系(特開昭58-18053
9号公報参照)、トリアジンチオール化合物、第四級ア
ンモニウム塩および有機カルボン酸アルカリ金属塩から
なる系、あるいはトリアジンチオール化合物と第四級ア
ンモニウム塩との反応生成物からなる系(例えば特開平
5-320456号公報参照)等が提案されている。し
かしながら、これらの架橋剤はいずれも、貯蔵安定性、
架橋速度、圧縮永久歪、金属腐食、金属汚染等を含めた

総合特性の面では、未だ満足すべきレベルに達している
とはいえない。さらに、ハロゲン含有アクリルゴムにハ
イドロタルサイト化合物を配合することにより、特に金
属腐食、金属汚染を抑制することが特開平2-1504
09号公報に開示されているが、このゴム組成物は、特
に貯蔵安定性と架橋速度とのバランスの点では不十分で
ある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特に貯蔵安
定性と架橋速度とのバランスに優れ、かつ金属腐食、金
属汚染のおそれが極めて低く、しかも引張強度、圧縮永
久歪等の架橋物性も優れた架橋可能なハロゲン含有アク
リルゴム組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) ハロゲ
ン含有アクリルゴム、(2) トリアジンチオール化合
物、(3) ジチオカルバミン酸誘導体および/またはチ
ウラムスルフィド化合物、(4) ハイドロタルサイト化
合物および/または有機錫化合物、並びに(5) 芳香族
カルボン酸化合物および/またはその酸無水物を配合し
てなる架橋可能なアクリルゴム組成物、を要旨とするも
のである。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。これによ
り、本発明の目的、構成および効果が明確になるであろ
う。

(1) ハロゲン含有アクリルゴム

まず、本発明におけるハロゲン含有アクリルゴム(以
下、「アクリルゴム」という。)は、アルキルアクリレ
ートおよび/またはアルコキシアルキルアクリレートを
主成分とし、ハロゲン系架橋点を有するエラストマー状
(共)重合体である。本発明において、アクリルゴム中
のハロゲン系架橋点は、好ましくは、架橋反応に関与し
うるハロゲン原子を有する単量体(以下、「ハロゲン含
有単量体」という。)を、アルキルアクリレートおよび
/またはアルコキシアルキルアクリレートと共重合する
ことにより導入されるが、アルキルアクリレートおよび
/またはアルコキシアルキルアクリレートを主成分とす
る(共)重合体がハロゲン原子をもたない場合、例えば
アルキルアクリレートおよび/またはアルコキシアルキ
ルアクリレートのみあるいはこれらのアクリレートと架
橋反応に関与しうるハロゲン原子を含有しない他の単量
体との(共)重合体の場合は、これらの(共)重合体を
ハロゲン化することによっても導入することができる。
本発明におけるハロゲン系架橋点としては、特に塩素原
子が好ましい。また、本発明におけるアクリルゴムは、
場合によりハロゲン系架橋点とエポキシ系および/また
はジエン系の架橋点とを有することもできる。アクリル
ゴムにおけるアルキルアクリレートの具体例としては、
メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピ
ルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチ

3

ルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-ベンチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、*n*-ヘブチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、*n*-デシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート等を挙げることができ、特にエチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートが好ましい。前記アルキルアクリレートは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、アルコキシアルキルアクリレートの具体例としては、メトキシメチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-プロポキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-メトキシプロピルアクリレート、3-メトキシプロピルアクリレート、2-エトキシプロピルアクリレート、3-エトキシプロピルアクリレート、2-メトキシブチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、4-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシブチルアクリレート、3-エトキシブチルアクリレート、4-エトキシブチルアクリレート等を挙げることができ、特に2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートが好ましい。前記アルコキシアルキルアクリレートは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0006】次に、ハロゲン含有単量体としては、例えばクロロメチル(メタ)アクリレート、1-クロロエチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、1, 2-ジクロロエチル(メタ)アクリレート、2-クロロプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジクロロプロピル(メタ)アクリレート、2-クロロブチル(メタ)アクリレート、3-クロロブチル(メタ)アクリレート、4-クロロブチル(メタ)アクリレート、3, 4-ジクロロブチル(メタ)アクリレート等のハロアルキルアクリレート類またはハロアルキルメタクリレート類；クロロアセトキシメチル(メタ)アクリレート、2-(クロロアセトキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-(クロロアセトキシ)プロピル(メタ)アクリレート、4-(クロロアセトキシ)ブチル(メタ)アクリレート等のハロアシロキシアルキルアクリレート類またはハロアシロキシアルキルメタクリレート類；クロロアセチルカルバモイルオキシメチル(メタ)アクリレート、2-(クロロアセチルカルバモイルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-(クロロアセチルカルバモイルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、3-(ヒドロキシシクロヘキシルアセトキシ)プロピルアクリレート、4-(ヒドロキシシクロヘキシルアセトキシ)プロピル(メタ)アクリレート等の他のハロゲン含有アクリレート類またはハロゲン含有メタクリレート類；エタクリル酸2-クロロエチル、クロトン酸2-ク

4

ロロエチル、ケイ皮酸2-クロロエチル等の他の不飽和カルボン酸ハロアルキル類； α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル等のハロゲン含有不飽和ニトリル類；*N*-クロロメチルアクリルアミド、*N*-クロロメチルメタクリルアミド、クロロアセトアミドメチルアクリルアミド、クロロアセトアミドメチルメタクリルアミド等のハロゲン含有不飽和アミド類；クロロ酢酸ビニル、2-クロロプロピオン酸ビニル、クロロ酢酸アリル、クロロ酢酸ビニルベンジル等のハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステル類；クロロメチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、2-(ヒドロキシクロロアセトキシ)エチルビニルエーテル、3-(ヒドロキシクロロアセトキシ)プロピルビニルエーテル、クロロメチルアリルエーテル、2-クロロエチルアリルエーテル、3-クロロプロピルアリルエーテル、2-(ヒドロキシクロロアセトキシ)エチルアリルエーテル、3-(ヒドロキシクロロアセトキシ)プロピルアリルエーテル等のハロゲン含有不飽和エーテル類；2-クロロエチルビニルケトン、3-クロロプロピルビニルケトン、4-クロロブチルビニルケトン、2-クロロエチルアリルケトン、3-クロロプロピルアリルケトン、4-クロロブチルアリルケトン等のハロアルキルアルケニルケトン類； α -クロロスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、*o*-クロロメチルメチルスチレン、*p*-クロロメチルメチルスチレン、*o*-ジ(クロロメチル)スチレン、*p*-ジ(クロロメチル)スチレン、ビニルベンジルクロライド等のハロゲン含有芳香族ビニル化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、1, 2-ジクロロエチレン等のハロゲン化オレフィン類；2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 2-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン等のハロゲン含有共役ジエン類あるいはハロゲン含有非共役ジエン類を挙げることができる。これらのハロゲン含有単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。さらに、前記ハロゲン含有単量体以外のハロゲン系架橋点を導入しうる単量体として、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、スチリル基等の重合性不飽和基とハロゲン原子とを含有するシラン化合物あるいはシリコン化合物も1種以上使用することもできる。場合によりハロゲン含有単量体とともに使用されるエポキシ基含有単量体としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、エタクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、エチルグリシジルエーテルアクリレート、エチルグリシジルエーテルメタクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル等を挙げることができ、また、ジエン系単量体とし

5

ては、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-シアン-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエニルアクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレート、2-(ジシクロペンタジエニル)エチルアクリレート、2-(ジシクロペンタジエニル)エチルメタクリレート等の共役ジエン類あるいは非共役ジエン類を挙げることができる。これらのエポキシ基含有単量体およびジエン系単量体は、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0007】アルキルアクリレートおよび/またはアルコキシアルキルアクリレートと共重合させ得る前記以外の単量体(以下、「他の単量体」という。)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類あるいはこれらの塩類;メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アミノメチル(メタ)アクリレート、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、メチルビニルエーテル(メタ)アクリレート、エチルビニルエーテル(メタ)アクリレート、 β -アミノエチルビニルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、水酸基含有ポリエステルのオリゴ(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル類またはメタクリル酸エステル類;クロトン酸メチル、クロト

6

ン酸エチル、けい皮酸メチル、けい皮酸エチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノ-*n*-プロピル、マレイン酸ジ-*n*-プロピル、マレイン酸モノイソプロピル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸モノ-*n*-ブチル、マレイン酸ジ-*n*-ブチル、マレイン酸モノイソブチル、マレイン酸ジイソブチル、マレイン酸モノ-*t*-ブチル、マレイン酸ジ-*t*-ブチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸ジエチル等の他の不飽和カルボン酸エステル類;アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、シアン化ビニリデン、クロトンニトリル、けい皮酸ニトリル等の不飽和ニトリル類;アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-プロピオキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-2-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-2-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-2-プロポキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-2-ブトキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メチル(メタ)アクリルアミド、*N*, *N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*, *N'*-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、*N*, *N'*-エチレンビス(メタ)アクリルアミド、エタクリルアミド、クロトンアミド、けい皮酸アミド、マレインジアミド、メチルマレインアミド、マレインイミド、*N*, *N'*-*m*-フェニレンジマレイミド等の不飽和アミド類、不飽和イミド類あるいはそれらの誘導体類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ジアリルフタレート、トリアリルフタレート、トリアリルイソフタレート等の不飽和アルコールのエステル類;アリルアルコール、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、メタクリルメチルエーテル、メタクリルエチルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル等の不飽和アルコールあるいは不飽和エーテル類;アリル(メタ)アクリレート、メタクリル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸と不飽和アルコールとのエステル類;スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-アミノスチレン、*p*-ジメチルアミノスチレン、*p*-アセトキシスチレン、*p*-スチレンスルホン酸(塩)、 α -ビ

7

ニルナフタレン、1-ビニルナフタレン-4-スルホン酸(塩)、2-ビニルフルオレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物；ビニルアミン、ビニルメチルアミン、ビニルエチルアミン、ビニルジメチルアミン、ビニルジエチルアミン、ビニルジフェニルアミン、アリルアミン、アリルジメチルアミン、アリルジエチルアミン、メタクリルアミン、メタクリルジメチルアミン、メタクリルジエチルアミン等の不飽和アミン類；アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、スチリル基等の重合性不飽和基を1個以上有するシラン化合物あるいはシリコン化合物；2, 2'-ビス(4-アクリロイルジエトキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-メタクリロイルジエトキシフェニル)プロパン、エチレン等を挙げることができる。前記他の単量体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0008】アクリルゴムを、アルキルアクリレートおよび/またはアルコキシアルキルアクリレートとハロゲン含有単量体とを、場合により他の単量体とともに、共重合することにより製造する場合、これらの単量体混合物中におけるアルキルアクリレートおよび/またはアルコキシアルキルアクリレートの含有率は、通常、30～99.9重量%、好ましくは75～99.5重量%であり、ハロゲン含有単量体の含有率は、通常、約0.1～15重量%、好ましくは0.5～7重量%である。また、場合により使用される他の単量体の含有率は、通常、0～55重量%である。アクリルゴムを製造するためのアルキルアクリレートおよび/またはアルコキシアルキルアクリレートの(共)重合は、例えばラジカル重合開始剤を使用して、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法で実施することができる。また重合形式は、連続式でもバッチ式でもよい。

【0009】(2) トリアジンチオール化合物

次に、本発明におけるトリアジンチオール化合物は、アクリルゴムに対する架橋剤として作用するものであり、後述する(3)ジチオカルバミン酸誘導体および/またはチウラムスルフィド化合物からなる架橋促進剤とともに、架橋剤系を構成する。このようなトリアジンチオール化合物としては、例えば1, 3, 5-トリアジンチオールあるいはその誘導体、1, 3, 5-トリアジントリチオール等を挙げることができる。前記1, 3, 5-トリアジンチオールの誘導体の具体例としては、6-アニリノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-メチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-ジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-エチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-ジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチ

8

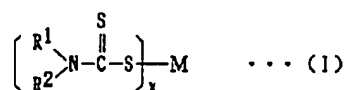
オール、6-プロピルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-ジプロピルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-ブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-ジブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-ヘキシルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-オクチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-デシルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール等を挙げることができる。本発明におけるトリアジンチオール化合物の配合量は、アクリルゴム100重量部に対して、通常、0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部である。この場合、トリアジンチオール化合物の配合量が0.05重量部未満では、架橋速度や架橋度が低下するおそれがあり、また5重量部を超えると、ゴム組成物の貯蔵安定性が低下したり、架橋密度が高くなりすぎて、架橋生成物が脆くなるおそれがある。

【0010】(3) ジチオカルバミン酸誘導体およびチウラムスルフィド化合物

次に、本発明におけるジチオカルバミン酸誘導体およびチウラムスルフィド化合物は、前記(2)トリアジンチオール化合物からなる架橋剤によるアクリルゴムの架橋反応を促進する作用を有する。前記ジチオカルバミン酸誘導体としては、例えば下記式(1)で表される化合物を挙げることができる。

【0011】

【化1】



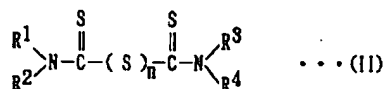
【0012】式中、R¹およびR²は相互に同一でも異なってもよく、アルキル基、アラルキル基もしくはシクロアルキル基を表すか、または相互に結合して形成された複素環の構成単位を表し、Mはx個の金属を表し、xは1～3の整数である。式(1)において、R¹およびR²は、炭素数1～12の基が好ましく、またMの金属としては、例えば亜鉛、銅、カドミウム、鉛、ビスマス、鉄、コバルト、テルル、セレン等を挙げることができる。このようなジチオカルバミン酸誘導体の具体例としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-オクチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-デシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ドデシルジチオカルバミン酸亜鉛、メチルベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛、メチルシクロヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジシクロヘキシルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミ

9

ン酸カドミウム、ジエチルジチオカルバミン酸カドミウム、ジメチルジチオカルバミン酸ビスマス、ジエチルジチオカルバミン酸ビスマス、ジメチルジチオカルバミン酸鉄、ジエチルジチオカルバミン酸鉄、ジメチルジチオカルバミン酸テルル、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸セレン、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛等を挙げることができる。これらのジチオカルバミン酸誘導体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、前記チウラムスルフィド化合物としては、例えば下記式 (II) で表される化合物を挙げることができる。

【0013】

【化2】



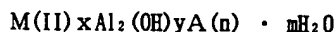
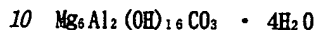
【0014】式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は相互に同一でも異なってもよく、アルキル基、アラルキル基もしくはシクロアルキル基を表すか、または R^1 と R^2 とが相互に結合して形成された複素環の構成単位および/または R^3 と R^4 とが相互に結合して形成された複素環の構成単位を表し、 n は1～8の整数である。式 (II) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の炭素数は1～12が好ましい。このようなチウラムスルフィド化合物の具体例としては、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラエチルチウラムモノスルフィド、テトラ- n -ブチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラ- n -ブチルチウラムジスルフィド、テトラ- n -ヘキシルチウラムジスルフィド、テトラ- n -オクチルチウラムジスルフィド、テトラ- n -デシルチウラムジスルフィド、テトラ- n -ドデシルチウラムジスルフィド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ジベンジルチウラムジスルフィド、テトラベンジルチウラムジスルフィド、テトラシクロヘキシルチウラムジスルフィド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ジシクロヘキシルチウラムジスルフィド、ジ(ペンタメチレン)チウラムジスルフィド等を挙げることができる。これらのチウラムスルフィド化合物のうち、特に $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がブチル基である化合物が好ましい。前記チウラムスルフィド化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明におけるジチオカルバミン酸誘導体および/またはチウラムスルフィド化合物の配合量は、アクリルゴム100重量部に対して、通常、0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

【0015】(4) ハイドロタルサイト化合物および有機錫化合物

次に、本発明におけるハイドロタルサイト化合物および有機錫化合物は、アクリルゴム組成物が金型等の金属と加熱下で接触することによる金属腐食、金属汚染を

10

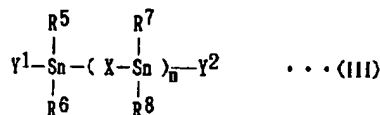
有効に抑制する作用を有する。前記ハイドロタルサイト化合物としては、ハイドロタルク石、スチヒタイト、パイロオーライト等の天然ハイドロタルサイト類のほか、合成ハイドロタルサイト類を使用することができる。天然ハイドロタルサイト類の主要産地はロシアのウラル地方である。また合成ハイドロタルサイト類には、無処理品以外に、表面処理品、焼成品等の種類があるが、これらのいずれも使用することができる。代表的なハイドロタルサイト化合物の構造式は、



で表される。ここで、 M(II) は Mg または Zn を表し、 A(n) は n 価のアニオンを表し、 y は $(2x+6-nz)$ を表し、 x は2以上の数、 n は1または2、 z は2以上の数、 m は正の数である。これらのハイドロタルサイト化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、前記有機錫化合物としては、例えば下記式 (III) で表される化合物を挙げることができる。

【0016】

【化3】



【0017】式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は相互に同一でも異なってもよく、アルキル基を表し、 Y^1 および Y^2 は相互に同一でも異なってもよく、ラウリン酸、マレイン酸、メルカプタンまたはカルボン酸のメルカプト基含有アルキルエステルの残基を表し、これらの残基は、ラウリン酸およびマレイン酸の場合は錫塩を、またメルカプタンおよびカルボン酸のメルカプト基含有アルキルエステルの場合は錫メルカプチドを形成し、 X は2価の基を表し、 n は0～5の整数である。式 (III) において、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ のアルキル基の炭素数は1～12が好ましく、その具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基等を挙げることができる。また、 Y^1 および Y^2 におけるメルカプタンとしては、メルカプト基を1～2個有する炭素数1～12の化合物が好ましく、その具体例としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、 n -プロピルメルカプタン、 n -ブチルメルカプタン、 n -ヘキシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、イソオクチルメルカプタン、 n -デシルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン等を挙げることができ、カルボン酸のメルカプト基含有アルキルエステルのアルキル基としては、メルカプト基を1～2個有する炭素数1～12の基が好ましく、該カルボン酸のメルカプト基含有アルキルエステルの具体例としては、メルカプトメチルアセテート、メルカプトエチルアセテート、3-メルカプトプロピル

アセテート、4-メルカプトブチルアセテート、6-メルカプトヘキシルアセテート、8-メルカプトオクチルアセテート、イソオクチルメルカプト・アセテート等を挙げることができる。また、Xの2価の基としては、例えば酸素原子、硫黄原子、 $-OCOC=CCOO-$ 基（マレイン酸残基）等を挙げることができる。このような有機錫化合物の具体例としては、ジ-n-ブチル錫ジラウレート、ジ-n-オクチル錫ジラウレート、ジ-n-ブチル錫ジマレエート、ジ-n-オクチル錫ジマレエート、ジ-n-ブチル錫マレエートポリマー、ジ-n-オクチル錫マレエートポリマー、ジ-n-ブチル錫ジ-n-ブチルメルカプチド、ジ-n-オクチル錫ジ-n-オクチルメルカプチド、ジ-n-オクチル錫ジイソオクチルメルカプチド、ジ-n-オクチル錫-S、S'-ビス（イソオクチルメルカプト・アセテート）、ジ-n-ブチル錫オキシド、ジ-n-オクチル錫オキシド、ジ-n-ブチル錫スルフィド、ジ-n-オクチル錫スルフィド等を挙げることができる。これらの有機錫化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明におけるハイドロタルサイト化合物および/または有機錫化合物の配合量は、アクリルゴム100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。この場合、ハイドロタルサイト化合物および/または有機錫化合物の配合量が0.1重量部未満では、ゴム組成物の金属腐食、金属汚染の抑制効果が低下する傾向があり、また10重量部を超えると、前記抑制効果が特に改善されるわけではないので、経済的に不利である。

【0018】 (5) 芳香族カルボン酸化合物およびその酸無水物

次に、本発明における芳香族カルボン酸化合物およびその酸無水物は、ゴム組成物の架橋反応を適度に抑制する架橋遅延剤（リターダー）としての作用を有し、前述した(2)トリアジンチオール化合物および(3)ジチオカルバミン酸誘導体および/またはチウラムスルフィド化合物からなる架橋剤系と相乗して、アクリルゴム組成物の貯蔵安定性と架橋速度との優れたバランスを確保する効果を奏するものである。このような芳香族カルボン酸化合物およびその酸無水物としては、例えば安息香酸、サリチル酸等の芳香族モノカルボン酸類；オルソフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸（酸無水物）類；トリメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゼン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボン酸等の芳香族トリカルボン酸（無水物）類；ピロメリット酸、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 3, 5-テトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸（無水物）類；それらの核置換誘導体等を挙げることができる。これらの芳香族カルボン酸化合物およびその酸無水物のうち、特に芳香族ジカルボン

酸（無水物）類が好ましい。前記芳香族カルボン酸化合物およびその酸無水物は、それぞれ単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明における芳香族カルボン酸化合物および/またはその酸無水物の配合量は、アクリルゴム100重量部に対して、通常、0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部である。この場合、芳香族カルボン酸化合物および/またはその酸無水物の配合量が0.05重量部未満でも5重量部を超えても、ゴム組成物の貯蔵安定性と架橋速度とのバランスが低下するおそれがある。

【0019】本発明のアクリルゴム組成物には、必要に応じて、前記(1)~(5)以外の添加剤、例えば補強材、充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、スコッチ防止剤、他の架橋遅延剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防曇剤、帯電防止剤、着色剤等をさらに配合することができる。またアクリルゴム組成物の特性を損なわない限り、他のゴム・エラストマーあるいは樹脂成分、例えば他のアクリルゴム（例えばハロゲン系架橋点を含有しないアクリルゴム）、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマー、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム等を配合することもできる。本発明のアクリルゴム組成物は、前記各成分を、ロール混合、バンバリ混合、スクリュ混合、溶液混合等の適宜の混合方法により配合することによって調製することができる。本発明のアクリルゴム組成物は、加熱することにより架橋しうるものであるが、その際の加熱温度は、通常、150℃以上、好ましくは150~200℃であり、また全架橋時間は、通常、数分~数時間程度である。加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱等の適宜の方法を採用することができるが、通常、所定形状でプレス加熱して架橋させたのち、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱等により後架橋される。本発明のアクリルゴム組成物は、例えば自動車等の輸送機械、一般機器・装置、電子・電気、建築等の幅広い分野において、シール材、緩衝・保護材、電線被覆材、工業用ベルト類、ホース類、シート類等として有用である。

【0020】

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

実施例1~9および比較例1~6

アクリルゴム（商品名JSR AREX210）100重量部に対して、カーボンブラック60重量部、ステアリン酸1重量部、および老化防止剤（4, 4'- α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン）2重量部が

13

らなる組成(i)を、パンバリーミキサーで混練したのち、表1(実施例1~9)および表2(比較例1~6)に示す組成(ii)を配合し、オープンロールで混練して、アクリルゴム組成物を調製した。次いで、170℃の加硫プレスで10分間架橋したのち、180℃のオープンで1時間後架橋した。前記アクリルゴム組成物の未架橋物性および架橋物の架橋物性を、JIS K-6301に準拠して評価した。貯蔵安定性試験は、試料を、温度40℃、湿度90%の恒温恒湿槽内に1週間放置したのち、ムーニースコーチ試験ML1-125℃におけるV_{max}の変化率により評価した。キュラスト試験は、キュラストメーター(日本合成ゴム(株)製JSRIII型)を用い、175℃、測定時間20分の条件で実施し、t_c(90)(分)を架橋速度の指標として評価した。実施例6、比較例1および比較例4におけるトルク変化の様子を、図1に示す。金属腐食試験は、圧縮永久歪測定用試料(厚さ12.7mm)を冷間圧延鋼板(SUS)で挟み、175℃のオープン中に72時間放置したのち、試料を取出し、鋼板表面の腐食度を、目視にて、

◎ 優、○ 良、△ 可、× 不可

の4段階で評価した。金属汚染試験は、図2に示す治具(熱板:SUS製、表面をクロムメッキ)を用い、各回の架橋条件を180℃、5分として、100回加熱架橋したのち、試料の汚染度を、目視にて、

14

◎ 優、○ 良、△ 可、× 不可

の4段階で評価した。図2において、1および2は熱板、3は試料、4は試料に設けた穴(4個)である。評価結果を表1(実施例1~9)および表2(比較例1~6)に示す。表1および表2の組成(i)および組成(ii)における各成分の商品名およびメーカーは、下記のとおりである。

(#1) JSR AREX210, 日本合成ゴム(株)

(#2) シースト116, 東海カーボン(株)

10 (#3) ノクラックCD, 大内新興化学工業(株)

(#4) ジスネットF, 三協化成工業(株)

(#5) ノクセラーBZ, 大内新興化学工業(株)

(#6) ノクセラーTBT, 大内新興化学工業(株)

(#7) DHT-4A-2, 協和化学工業(株)

(#8) DHT-4C, 協和化学工業(株)

(#9) KS-41A-5, 共同薬品(株)

(#10) KS-20, 共同薬品(株)

(#11) スコノック5, 大内新興化学工業(株)

(#12) MgO#150, 協和化学工業(株)

20 (#13) サルファックスA, 鶴見化学工業(株)

(#14) ノンサルSN-1, 日本油脂(株)

(#15) ノンサルSK-1, 日本油脂(株)

[0021]

[表1]

表 1

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成 (i) (重合部)										
(1) アクリルゴム (*1)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
- カーボンブラック (*2)		60	60	60	60	60	60	60	60	60
- ステアリン酸 (*3)		1	1	1	1	1	1	1	1	1
- 老化防止剤 (*3)		2	2	2	2	2	2	2	2	2
組成 (ii) (重合部)										
(2) 1, 3, 5-トリアジントリチオール (*4)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
(3) ジ- <i>n</i> -ブチルジチオカルバミン酸亜鉛 (*5)		2	2	2	2	—	—	—	—	—
(3) テトラ- <i>n</i> -ブチルチウラムジスルフィド (*6)		—	—	—	—	3	3	3	3	3
(4) 合成ヘドロタルサイト (合成製品) (*7)		1	—	—	1	—	—	—	—	—
(4) 合成ヘドロタルサイト (合成製品) (*8)		—	1	—	—	2	—	—	2	2
(4) ジ- <i>n</i> -ブチルチオキナルチオグリコレート (*9)		—	—	1	1	—	1	—	1	1
(4) ジ- <i>n</i> -ブチルチオグラウレート (*10)		—	—	—	—	—	1	—	—	—
(5) 亜水フタル酸 (*11)		0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1	—
(5) オルソフタル酸 (*12)		—	—	—	—	—	—	—	—	1
- 酸化マグネシウム (*13)		—	—	—	—	—	—	—	—	—
- 炭素 (*14)		—	—	—	—	—	—	—	—	—
- ステアリン酸ナトリウム (*15)		—	—	—	—	—	—	—	—	—
- ステアリン酸カリウム (*15)		—	—	—	—	—	—	—	—	—
未架橋物性	ムーニースコーチ試験 t ₅ (分)	10.0	10.5	9.0	8.7	8.5	8.3	8.7	8.0	7.5
	貯蔵安定性試験 (%)	10	8	12	16	12	10	10	14	20
	キュラスト試験 t' c (90) (分)	6.2	6.1	5.8	5.3	4.1	3.8	4.5	3.2	2.7
架橋物性	引張試験 ・ 引張強さ (MPa)	12.0	12.1	11.5	12.0	12.5	11.5	11.3	12.3	12.1
	・ 伸び (%)	180	180	220	200	200	230	240	220	210
	・ 硬さ (JIS-A)	71	73	67	69	70	68	67	69	70
	圧縮永久歪 (150°C×70時間) (%)	15	14	18	12	24	26	28	20	21
	金属腐食試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
物性	金属汚染試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0022】

【表2】

表 2

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
組成 (i) (重量部)							
(1) アクリルゴム	(#1)	100	100	100	100	100	100
- カーボンブラック	(#2)	60	60	60	60	60	60
- ステアリン酸		1	1	1	1	1	1
- 老化防止剤	(#3)	2	2	2	2	2	2
組成 (ii) (重量部)							
(2) 1, 3, 5-トリアゾントリチオール	(#4)	0.8	0.8	0.8	—	0.8	0.8
(3) ジ- α -ブチルジチオカルバミン酸	(#5)	2	—	—	—	—	2
(3) テトラ- α -ブチルチウラム	(#6)	—	3	3	—	—	—
(4) 合成ヒドロタルサイト	(#7)	—	—	—	—	—	—
(4) 合成ヒドロタルサイト	(#8)	—	—	—	—	—	1
(4) ジ- α -ブチルジチオキシルチオ	(#9)	—	—	—	—	—	—
(4) ジ- α -ブチルジチオウレート	(#10)	—	—	—	—	—	—
(5) 征水フタル酸	(#11)	—	—	—	—	—	—
(5) オルソフタル酸		—	—	—	—	—	—
- 酸化マグネシウム	(#12)	—	—	2	—	—	—
- 炭素	(#13)	—	—	—	0.3	—	—
- ステアリン酸ナトリウム	(#14)	—	—	—	2.5	—	—
- ステアリン酸カリウム	(#15)	—	—	—	0.5	—	—
未架橋物性	ムーニースコーチ試験 t ₅ (分)	4.0	3.8	2.5	21.0	(#2)	2.0
	貯蔵安定性試験 (%)	105	25	(#1)	20	—	(#1)
	キュラスト試験 t _c (90) (分)	9.5	5.1	3.5	15.3	—	5.5
架橋物性	引張試験						
	・引張強さ (MPa)	11.0	11.0	11.5	7.5	—	12.0
	・伸び (%)	200	250	200	300	—	170
	・硬さ (JIS-A)	68	65	68	60	—	74
	圧縮永久歪 (150°C×70時間) (%)	28	53	40	58	—	15
性	金属腐食試験	△	×	○	◎	—	◎
	金属汚染試験	×	◎	×	○	—	◎

(#1) 測定不能。 (#2) 加硫せず。

【0023】

【発明の効果】本発明のアクリルゴム組成物は、特に貯蔵安定性と架橋速度とのバランスが優れるとともに、金属腐食および金属汚染が著しく低く、しかも引張強度、圧縮永久歪等の架橋物性にも優れており、架橋可能なアクリルゴム組成物として極めて高度の総合特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】キュラスト試験におけるトルク変化の様子を例

示する図である。

【図2】金属汚染試験に用いた治具および試料の形状と配置状態を説明する図である。

【符号の説明】

- 1 熱板
- 2 熱板
- 3 試料
- 4 穴

【図1】

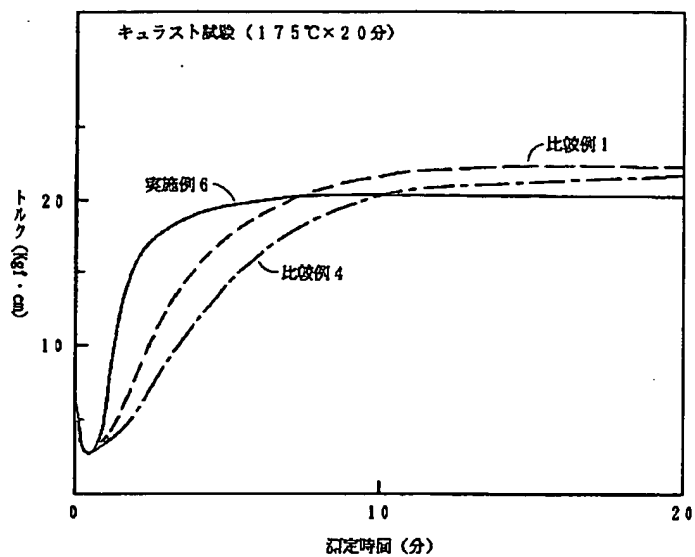


図 1

【図2】

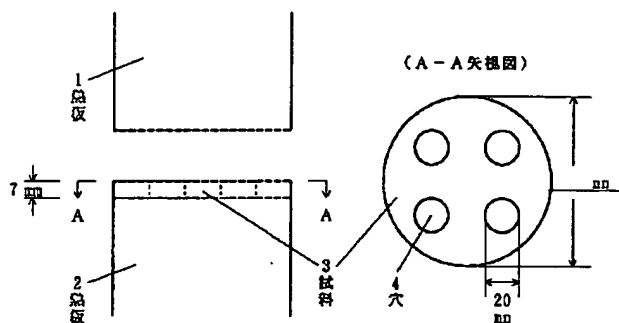


図 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 08 K 5/57

識別記号

L H Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 森 洋二

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内